

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C03C 17/36</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/43626</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>2. September 1999 (02.09.99)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/08205</b>  (22) Internationales Anmeldedatum: <b>15. Dezember 1998 (15.12.98)</b>		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: <b>198 07 930.3 25. Februar 1998 (25.02.98) DE</b>			
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): INTERPANE ENTWICKLUNGS- UND BERATUNGSGESELLSCHAFT MBH & CO. [DE/DE]; Sohnreystrasse 21, D-37697 Lauenförde (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): MÜGGENBURG, Thomas [DE/CH]; Blumenstrasse 20, CH-4922 Bützberg (CH).			
(74) Anwalt: KÖRFER, Thomas; Mitscherlich & Partner, Sonnenstrasse 33, D-80331 München (DE).			
(54) Title: HIGHLY HEAT-RESISTANT, HEAT-REFLECTING COATING			
(54) Bezeichnung: THERMISCH HOCHBELASTBARER, WÄRMEREFLEKTIERENDER BELAG			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a highly heat-resistant, heat-reflecting coating (1) for a substrate (2) made of a transparent material, and to a method for producing same. The coating (1) consists of a first metal oxide layer (3) deposited on the substrate (2), a first metal layer (4) containing silver (Ag) and deposited on the first metal oxide layer (3), and a second metal oxide layer (6) deposited on the first metal layer (4). A second metal layer (5) can serve as buffer layer. The first metal layer (4) consists of a silver alloy which in addition to silver (Ag) contains a further metal component with a high affinity for oxygen (O), especially aluminium (Al). Said additional metal component oxidises in the limit areas of the first metal layer (4) during heating for the formation of oxide films (7, 8) so that the silver (Ag) of the first metal layer (4) is embedded between the oxide films (7, 8).</p>			

**(57) Zusammenfassung**

Die Erfindung betrifft einen thermisch hochbelastbaren, wärmereflektierenden Belag (1) für ein Substrat (2) aus transparentem Material sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung. Der Belag (1) besteht aus einer auf dem Substrat (2) aufgebrachten ersten Metallocid-Schicht (3), einer auf der ersten Metallocid-Schicht (3) aufgebrachten, Silber (Ag) enthaltenden ersten Metallschicht (4), und einer über der ersten Metall-Schicht (4) aufgebrachten zweiten Metallocid-Schicht (6). Als Pufferschicht kann eine zweite Metall-Schicht (5) dienen. Die erste Metall-Schicht (4) besteht aus einer Silber-Legierung, die neben Silber (Ag) eine weitere Metallkomponente mit hoher Affinität zu Sauerstoff (O), insbesondere Aluminium (Al) enthält. Diese weitere Metallkomponente oxidiert in den Grenzbereichen der ersten Metall-Schicht (4) während einer Erhitzung zu Oxid-Filmen (7, 8), so daß das Silber (Ag) der ersten Metall-Schicht (4) zwischen den Oxid-Filmen (7, 8) eingebettet ist.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Thermisch hochbelastbarer, wärmereflektierender Belag

Die Erfindung betrifft einen thermisch hochbelastbaren, wärmereflektierenden Belag für ein Substrat aus transparentem Material sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Belags 5 auf dem Substrat.

Ein thermisch hoch belastbarer, wärmereflektierender Belag nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 11 ist z. B. aus der DE 195 33 053 C1 bekannt. Aus dieser Druckschrift geht 10 ein auf einem transparenten Substrat aufgebrachtes Schichtsystem hervor, wobei eine Silberschicht, die infrarote Wärmestrahlung reflektiert, zwischen zwei entspiegelnden Metalloxid-Schichten angeordnet ist. Die Verwendung einer Silberschicht als Funktionsschicht hat gegenüber anderen Schichtsystemen den Vorteil, daß bei einer hohen Transmission im sichtbaren Spektralbereich eine hohe Reflexion im infraroten 15 Spektralbereich, also im Bereich der Wärmestrahlung, erfolgt. Ferner kann unter Verwendung einer Silberschicht als Funktionsschicht ein in Durchsicht und Reflexion farblich neutral wirkendes Schichtsystem realisiert werden. Eine oder mehrere Silberschichten aufweisende Schichtsysteme werden daher bei der Fahrzeugverglasung und der Gebäudeverglasung zunehmend eingesetzt.

20 Insbesondere beim Einsatz der Schichtsysteme bei der Fahrzeugverglasung müssen die Substrate, in der Regel Glasscheiben, häufig einer Wärmebehandlung bei verhältnismäßig hoher Temperatur unterzogen werden, beispielsweise um die Substrate zu biegen oder thermisch vorzuspannen. Dabei sind Prozeßtemperaturen von mehr als 600 ° C üblich. Da 25 die Substrate üblicherweise vor der Wärmebehandlung beschichtet werden, ist auch das Schichtsystem diesen hohen Temperaturen ausgesetzt. Dies stellt hohe Anforderungen an das Schichtsystem. Auch bei der Verarbeitung zu Verbundglas treten derart hohe Prozeßtemperaturen auf.

30 Bei der Wärmebehandlung kommt es zu einer Zerstörung der Silberschicht durch Oxidation, wenn diese nicht besonders geschützt wird. Dadurch erhält der Belag ein mattes, fleckiges Aussehen. Die Veränderungen der Silberschicht werden durch Sauerstoff hervorgerufen, der bei den hohen Prozeßtemperaturen aus den Metalloxid-Schichten oder aus der Umgebung in die Silberschicht eindringt. Um das nachteilige Eindringen von 35 Sauerstoff in die Silberschicht zu verringern, wurde in der DE 195 33 053 C1 bereits vorgeschlagen, die Silberschicht zwischen zwei dünnen Metallschichten einzubetten, die die Aufgabe haben, den in Richtung auf die Silberschicht eindringenden Sauerstoff unter Bildung von Metalloxiden zu binden. Diese, die Silberschicht umgebenden

Metallschichten, werden auch als Opfer-Metallschichten bezeichnet. In der DE 196 07 611 C1 wird vorgeschlagen, für die die Silberschicht umgebenden Opfer-Metallschichten Zink und als dielektrische Entspiegelungsschichten Zinkoxid zu verwenden.

5

Der Anwendung solcher, die Silberschicht umgebenden Metallschichten ist jedoch Grenzen gesetzt, da mit zunehmender Gesamtdicke der Metallschichten die Transmission verringert wird, wenn die Opfer-Metallschichten bei der Wärmebehandlung nicht vollständig aufoxidiert werden. Ferner führt das zusätzliche Aufbringen der Opfer-Metallschichten zu erhöhten Fertigungskosten, da zusätzlich zu der Silberschicht zwei weitere Metallschichten aufgebracht werden müssen und z. B. bei Verwendung der Kathodenerstäubung zum Aufbringen der Metallschichten zwei zusätzlicher Sputterkathoden erforderlich sind.

10 Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen thermisch hochbelastbaren, wärmereflektierenden Belag sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung anzugeben, bei welchem der Fertigungsaufwand verringert und gleichzeitig ein wirkungsvoller Schutz der Silber enthaltenden Funktionsschicht gewährleistet ist.

15 Die Aufgabe wird hinsichtlich des thermisch hochbelastbaren, wärmereflektierenden Belags durch die Merkmale des Anspruchs 1 und hinsichtlich des Herstellungsverfahrens durch die Merkmale des Anspruchs 11 gelöst.

20 Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß anstatt der Einbettung der Silberschicht in Opfer-Metallschichten oder Pufferschichten es auch möglich ist, das Opfermetall, vorzugsweise Aluminium, dem Silber beizulegieren. Als Metall-Schicht wird daher eine Silberlegierung verwendet, die neben Silber eine weitere Metallkomponente mit hoher Affinität zu Sauerstoff enthält. Die weitere Metallkomponente neigt daher zur schnellen Oxidation. Bei der Erhitzung des Schichtsystems, z. B. zur Erzielung einer thermischen Vorspannung, oxidiert daher diese zusätzliche Metallkomponente und bildet jeweils einen 25 Oxid-Film im Grenzbereich der Metallschicht, der das Silber vor einer weiteren Oxidation wirkungsvoll schützt.

30 Die Ansprüche 2 bis 10 beinhalten vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung.

35 Als zulegierte Metallkomponente eignen sich die im Anspruch 2 angegebenen Metalle. Bevorzugt wird jedoch Aluminium verwendet. Die weitere Metallkomponente, insbesondere das Aluminium, hat an der Legierung entsprechend Anspruch 3 vorzugsweise einen Anteil von 5 at% (Atomprozent) bis 20 at% (Atomprozent).

Vorzugsweise ist entsprechend Anspruch 4 zwischen der das Silber beinhaltenden ersten Metall-Schicht und der darüber angeordneten zweiten Metalloxid-Schicht bzw. Deckschicht eine zweite Metall-Schicht als Pufferschicht angeordnet. Diese Schicht wirkt 5 haftvermittelnd und hat eine zusätzliche Schutzfunktion für die darunter liegende Silberlegierung. Diese zweite Metallschicht bzw. Puffer-Schicht kann entsprechend Anspruch 5 aus Niobium oder aus einer Legierung oder Mischung aus Nickel und Chrom bestehen. Es ist jedoch auch vorteilhaft, für diese zweite Metallschicht entsprechend Anspruch 6 die dem Silber in der ersten Metallschicht beileigte Metallkomponente, 10 insbesondere also Aluminium zu verwenden.

Die Metalloxid-Schichten bestehen entsprechend Anspruch 7 vorzugsweise aus Titanoxid (TiO<sub>x</sub>), Zinnoxid (SnO<sub>x</sub>), Zinkoxid (ZnO<sub>x</sub>) oder einem transparenten Nitrid, wie 15 Silizium-Nitrid (SiN). Bei Verwendung eines Nitrids kann auf die zweite Metall-Schicht verzichtet werden. Es eignen sich jedoch auch alle anderen als solches bekannten hochtemperaturbeständigen, dielektrischen Schichten. Die dielektrischen Schichten dienen vor allem der Entspiegelung aber auch als haftvermittelnde Schicht zur Oberfläche des Substrats bzw. als abdeckende Schutzschicht.

20 Die erste, die Silberlegierung beinhaltende Metall-Schicht hat entsprechend Anspruch 8 vorzugsweise eine Dicke von 10 nm bis 25 nm. Die Schichtdicke wird vorzugsweise so gewählt, daß im Infrarotbereich bei einer Wellenlänge von 20  $\mu$ m eine Reflexion von 85 % bis 90 % erreicht wird.

25 Die zweite Metall-Schicht bzw. Pufferschicht hat entsprechend Anspruch 9 vorzugsweise eine Dicke von 1 nm bis 3 nm. Die Metalloxid-Schichten haben entsprechend Anspruch 10 vorzugsweise eine Dicke von 25 nm bis 35 nm, besonders bevorzugt etwa 30 nm.

Nachfolgend wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung unter Bezugnahme auf die 30 Zeichnung näher beschrieben. In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 einen Schnitt durch ein Ausführungsbeispiel des auf einem Substrat aufgebrachten erfindungsgemäßen Belags vor dem Erhitzen und

35 Fig. 2 den auf dem Substrat aufgebrachten Belag entsprechend Fig. 1 in einer geschnittenen Darstellung nach dem Erhitzen.

Wie aus Fig. 1 erkennbar, ist der erfindungsgemäße thermisch hoch belastbare, wärmereflektierende Belag 1 auf einem Substrat 2 aus transparentem Material aufgebracht. Bei dem transparentem Substrat 2 handelt es sich in der Regel um Glasscheiben, insbesondere Float-Glasscheiben. Geeignet sind jedoch auch Kunststoffscheiben oder 5 Kunststofffolien, insbesondere solche Kunststofffolien, die bei der Herstellung von Verbundglas zwischen den Glasscheiben eingefügt werden.

Auf das transparente Substrat 2 wird zunächst eine erste Metallocid-Schicht 3 aufgebracht. Diese Schicht dient sowohl als haftvermittelnde Schicht als auch zur Entspiegelung. Die 10 Dicke dieser Schicht beträgt 25 nm bis 35 nm, vorzugsweise etwa 30 nm. Diese dielektrische Metallocid-Schicht 3 besteht vorzugsweise aus Titanoxid (TiO<sub>x</sub>) oder aus Zinnoxid (SnO<sub>x</sub>), wobei Titanoxid (TiO<sub>x</sub>) besonders bevorzugt ist. Es eignen sich jedoch auch alle anderen als solches bekannten Materialsysteme für dielektrische Schichten, wie z. B. Zinkoxid (ZnO<sub>x</sub>) oder ein Nitrid, z. B. Siliziumnitrid (SiN), sofern sie 15 hochtemperaturbeständig sind. Die dielektrische Metall-Oxidschicht 3 wird, wie auch alle anderen noch zu beschreibenden Schichten vorzugsweise durch DC Magnetronputtern hergestellt. Es eignet sich jedoch auch grundsätzlich jedes andere PVD- oder CVD-Verfahren. Die Metallocid-Schicht 3 wird vorzugsweise reaktiv in einer Sauerstoffatmosphäre abgeschieden. Die Schichtdicke ist so bemessen, daß eine 20 wirkungsvolle breitbandige Entspiegelung im sichtbaren Spektralbereich eintritt.

Auf die erste Metallocid-Schicht 3 wird eine erste Metallschicht 4, vorzugsweise ebenfalls durch DC Magnetronputtern, aufgebracht. Die Metallschicht 4 ist die eigentliche Funktionsschicht, die die Reflexion der infraroten Wärmestrahlung bewirkt. 25 Erfindungsgemäß handelt es sich bei dieser ersten Metall-Schicht nicht um eine reine Silberschicht, sondern um eine Silber-Legierung, die neben Silber (Ag) eine weitere Metallkomponente mit hoher Affinität zu Sauerstoff (O) enthält. Geeignete Metalle für diese zweite Metallkomponente sind z. B. Aluminium (Al), Titan (Ti), Wolfram (W), Tantal (Ta), Zirconium (Zr), Hafnium (Hf), Cer (Ce), Vanadium (V), Nickel (Ni), Chrom 30 (Cr), Zink (Zn), Niobium (Nb). Selbstverständlich ist auch eine Mischung dieser Metalle geeignet. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß Aluminium (Al) besonders geeignet ist. Die weitere Metallkomponente, vorzugsweise das Aluminium (Al), hat in der Silberlegierung einen Anteil von vorzugsweise zwischen 5 at% (Atomprozent) bis 20 at% (Atomprozent). Die Dicke der ersten Metall-Schicht 4 wird so gewählt, daß im 35 Infrarotbereich bei einer Wellenlänge von 20  $\mu$ m eine Reflexion von vorzugsweise zwischen 85 % bis 90 % erreicht wird. Versuche haben gezeigt, daß die bevorzugte Dicke für die erste Metall-Schicht 4 zwischen 10 nm und 25 nm liegt.

Vorzugsweise wird auf die als Funktionsschicht dienende erste Metall-Schicht 3 eine zweite Metall-Schicht 4, ebenfalls vorzugsweise durch DC Magnetronputtern, aufgebracht. Diese zweite Metall-Schicht 5 verhindert eine Zerstörung der Silber-Legierung bei dem Aufbringen der abschließenden zweiten Metalloxid-Schicht 6. Wenn 5 durch das Aufbringen der zweiten Metalloxid-Schicht eine Zerstörung oder Beeinträchtigung der ersten Metall-Schicht 4 nicht droht oder vernachlässigbar ist, kann die zweite Metall-Schicht 5 auch entfallen, wodurch der Fertigungsaufwand weiter verringert wird. Insbesondere bei der Verwendung eines Nitrids für die Metalloxid-Schicht 6, wie z. B. Siliziumnitrid (SiN) hat sich gezeigt, daß auf diese zweite Metallschicht 5 10 verzichtet werden kann.

Diese als Pufferschicht dienende zweite Metall-Schicht 5 besteht vorzugsweise aus Niobium (Nb) oder einer Legierung oder Mischung aus Nickel (Ni) und Chrom (Cr). Daneben eignen sich jedoch auch alle anderen bekannten Schutzschichtmaterialien, wie 15 Aluminium (Al), Titan (Ti), Wolfram (W), Tantal (Ta), Zirconium (Zr), Chrom (Cr), Vanadium (V) oder Germanium (Ge). Besonders geeignet ist Aluminium (Al) für die Pufferschicht auch deshalb, da hierdurch ein zu geringer Gehalt von Aluminium in der bevorzugten Silber-Aluminium-Legierung kompensiert werden kann. Allgemein besteht die Pufferschicht in diesem Fall vorzugsweise aus dem der Silberlegierung zugehörigen 20 Metall. Die Dicke der zweiten Metall-Schicht 5 liegt vorzugsweise im Bereich zwischen 1 nm und 3 nm. Das Abscheiden der ersten Metall-Schicht 4 und der zweiten Metall-Schicht 5 erfolgt vorzugsweise in einer Schutzgasatmosphäre, z. B. in einer Argon-Atmosphäre.

Auf die als Pufferschicht dienende zweite Metall-Schicht 5 wird vorzugsweise ebenfalls 25 durch DC Magnetronputtern in einer Sauerstoffatmosphäre die zweite dielektrische Metalloxid-Schicht 6 aufgebracht. Auch die zweite Metalloxid-Schicht 6 besteht vorzugsweise aus Titanoxid (TiO<sub>x</sub>) oder Zinnoxid (SnO<sub>x</sub>), wobei Titanoxid besonders bevorzugt ist. Grundsätzlich ist jedoch auch jedes andere Metalloxid, z. B. Zinkoxid (ZnO<sub>x</sub>) geeignet oder auch ein Nitrid, wie Siliziumnitrid (SiN). Auch die zweite 30 Metalloxid-Schicht 6 dient einer Entspiegelung der Metall-Schicht 4 im sichtbaren Spektralbereich, wobei die Reflexion bei einer Wellenlänge von 500 nm beispielsweise etwa 5 % beträgt. Die Dicke der zweiten Metalloxid-Schicht 6 liegt zwischen 25 nm und 35 nm, vorzugsweise bei etwa 30 nm. Sowohl das für die erste Metalloxid-Schicht 3 als 35 auch das für die zweite Metalloxid-Schicht 6 verwendete Metalloxid ist im sichtbaren Spektralbereich nahezu absorptionsfrei.

Vor der noch zu beschreibenden Erhitzung liegt die Reflexion in einem schmalbandigen Bereich unter 10 % und die maximale Transmission im sichtbaren Spektralbereich liegt bei etwa 80 %.

- 5 Nachfolgend wird das beschriebene Schichtsystem einer Erhitzung unterworfen, wie es bei einem thermischen Vorspannprozeß bei der Weiterverarbeitung zu Sicherheitsglas aber auch z. B. zum Biegen des Substrats 2 notwendig ist. Bei diesem Erhitzungsprozeß werden die optischen Eigenschaften des Belags 1 signifikant verändert.
- 10 Ein Schnitt durch das Substrat 2 und den erfindungsgemäßen Belag 1 nach der Erhitzung ist in Fig. 2 schematisch dargestellt. Wie aus Fig. 2 erkennbar, bildet sich bei der thermischen Behandlung jeweils an der Grenzfläche der ersten Metall-Schicht 4 zu der darunterliegenden Schicht 3 und der darüberliegenden Schicht 5 ein dünner Oxidfilm 7 bzw. 8. Wenn die Metallkomponente mit hoher Affinität zu Sauerstoff in der Silber-15 Legierung das bevorzugte Aluminium ist, bestehen die Oxid-Filme 7 und 8 aus Aluminiumoxid. Während der thermischen Behandlung wird von den beiden Metalloxid-Schichten 3 und 6 bzw. von der Umgebung in die erste Metall-Schicht 4 eindringender Sauerstoff von dieser weiteren Metallkomponente, z. B. von dem vorzugsweise verwendeten Aluminium, eingefangen und oxidiert zu einem entsprechenden Oxid-Film 7
- 15 20 Zwischen den beiden Oxid-Filmen 7 und 8 verbleibt ein Silber-Film 9, der im wesentlichen eine elektrische Leitfähigkeit hat, wie er von Silber ohne Zulegierung einer weiteren Komponente, insbesondere ohne Zulegierung von Aluminium, bekannt ist. Das Silber (Ag) ist nun zwischen den beiden Oxid-Filmen 7 und 8 eingebettet, die es vor einer weiteren Zerstörung wirkungsvoll schützen.

25 Ein wesentlicher Vorteil der erfindungsgemäßen Zulegierung einer weiteren Metallkomponente zu dem Silber - anstatt dem aus dem Stand der Technik bekannten Abscheiden zweier während der thermischen Behandlung zu Oxidschichten oxidierender Opfermetall-Schichten - besteht darin, daß nur das Abscheiden einer einzigen Schicht 4

30 anstelle der drei Schichten Opfermetallschicht-Silberschicht-Opfermetallschicht notwendig ist. Dadurch werden der Fertigungsaufwand und die Fertigungskosten erheblich reduziert. Ferner ist das erfindungsgemäße Verfahren prozeßtechnisch wesentlich besser zu beherrschen, da bei der Verwendung von Opfermetallschichten die Schichtdicke dieser Opfermetallschichten kritisch zu bemessen ist.

35 Die Erhitzung bzw. thermische Behandlung führt schließlich zu einem Belag 1 mit den geforderten optischen Eigenschaft, die auf der verbesserten Leitfähigkeit sowie der geringeren Schichtdicke des Silberfilms 9 beruhen. So haben Versuche gezeigt, daß sich

mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bei der Verwendung einer Silber-Aluminium-Legierung eine Transmission im optischen Spektralbereich von 90 %, eine Reflexion im infraroten Spektralbereich von mehr als 95 % und eine breitbandige Entspiegelung im sichtbaren Spektralbereich erreichen lässt.

5

Die Erfindung ist nicht auf das dargestellte Ausführungsbeispiel beschränkt. Wie bereits erwähnt, kann als weitere Metallkomponente dem Silber auch ein anderes Metall mit hoher Affinität zu Sauerstoff zulegiert werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, anstatt einer einzigen Metall-Schicht 4 mit einer Silberlegierung mehrere, jeweils durch eine Metallocid-Schicht 3, 6 getrennte Metall-Schichten zu verwenden.

10

Ansprüche

1. Thermisch hoch belastbarer, wärmereflektierender Belag (1) für ein Substrat (2) aus transparentem Material mit
- 5    einer auf das Substrat (2) aufgebrachten ersten Metalloxid-Schicht (3),  
einer auf der ersten Metalloxid-Schicht (3) aufgebrachten, Silber (Ag) enthaltenden ersten Metall-Schicht (4),  
einer über der ersten Metall-Schicht (4) aufgebrachten zweiten Metalloxid-Schicht (6),  
**dadurch gekennzeichnet,**
- 10    daß die erste Metall-Schicht (4) aus einer Silber-Legierung besteht, die neben Silber (Ag) eine weitere Metallkomponente mit hoher Affinität zu Sauerstoff (O) enthält, die in den Grenzbereichen der ersten Metall-Schicht (4) zu Oxid-Filmen (7, 8) oxidiert, so daß das Silber (Ag) der ersten Metall-Schicht (4) zwischen den Oxid-Filmen (7, 8) eingebettet ist.
- 15    2. Thermisch hoch belastbarer, wärmereflektierender Belag nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die weitere Metallkomponente aus Aluminium (Al), Titan (Ti), Wolfram (W), Tantal (Ta), Zirconium (Zr), Hafnium (Hf), Cer (Ce), Vanadium (V), Nickel (Ni), Chrom (Cr), Zink (Zn), Niobium (Nb) oder einer Mischung dieser Metalle, vorzugsweise aus
- 20    Aluminium (Al), besteht.
3. Thermisch hoch belastbarer, wärmereflektierender Belag nach Anspruch 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die weitere Metallkomponente an der Silber-Legierung einen Anteil von 5 at% bis
- 25    20 at% hat.
4. Thermisch hoch belastbarer, wärmereflektierender Belag nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**
- 30    daß zwischen der ersten Metall-Schicht (4) und der zweiten Metalloxid-Schicht (6) eine zweite Metall-Schicht (5) als Puffer-Schicht angeordnet ist.
5. Thermisch hoch belastbarer, wärmereflektierender Belag nach Anspruch 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**
- 35    daß die zweite Metall-Schicht (5) aus Niobium (Nb) oder einer Legierung oder Mischung aus Nickel (Ni) und Chrom (Cr) besteht.

6. Thermisch hoch belastbarer, wärmereflektierender Belag nach Anspruch 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die zweite Metall-Schicht (5) aus der neben Silber (Ag) weiteren Metallkomponenten  
der ersten Metall-Schicht (4) besteht.

5

7. Thermisch hoch belastbarer, wärmereflektierender Belag nach einem der Ansprüche 1  
bis 6,

**dadurch gekennzeichnet,**

daß die Metallocid-Schichten aus Titanoxid (TiO<sub>x</sub>), Zinnoxid (SnO<sub>x</sub>), Zinkoxid (ZnO<sub>x</sub>)  
oder einem transparenten Nitrid, insbesondere Siliziumnitrid (SiN) bestehen.

10

8. Thermisch hoch belastbarer, wärmereflektierender Belag nach einem der Ansprüche 1  
bis 7,

**dadurch gekennzeichnet,**

15 daß die erste Metall-Schicht (4) eine Dicke von 10 nm bis 25 nm hat.

9. Thermisch hoch belastbarer, wärmereflektierender Belag nach einem der Ansprüche 4  
oder 6,

**dadurch gekennzeichnet,**

20 daß die zweite Metall-Schicht (5) eine Dicke von 1 nm bis 3 nm hat.

10. Thermisch hoch belastbarer, wärmereflektierender Belag nach einem der Ansprüche 1  
bis 9,

**dadurch gekennzeichnet,**

25 daß die Metallocid-Schichten (3, 6) eine Dicke von 25 nm bis 35 nm, vorzugsweise etwa  
30 nm, haben.

11. Verfahren zum Herstellen eines thermisch hoch belastbaren, wärmereflektierenden  
Belags (1) auf einem transparenten Substrat (2) mit folgenden Verfahrensschritten:

30 - Aufbringen einer ersten Metallocid-Schicht (3) auf dem transparenten Substrat (2),  
- Aufbringen einer Silber (Ag) enthaltenden Metall-Schicht (4) auf der ersten Metallocid-  
Schicht (3),  
- Aufbringen einer zweiten Metallocid-Schicht (6) über der Metall-Schicht (4),  
- Erhitzen des Substrats (2) und des auf dem Substrat (2) aufgebrachten Belags (1),  
35 **dadurch gekennzeichnet,**  
daß als Metall-Schicht (4) eine Silber-Legierung aufgebracht wird, die neben Silber (Ag)  
eine weitere Metallkomponente mit hoher Affinität zu Sauerstoff (O), insbesondere aus  
Aluminium (Al), enthält, und

daß das Erhitzen hinsichtlich Temperatur und Zeitdauer so erfolgt, daß die Metallkomponente mit hoher Affinität zu Sauerstoff in den Grenzbereichen der Metall-Schicht (4) zu Oxid-Filmen (7, 8), insbesondere Aluminiumoxid-Filmen, oxidiert und das Silber (Ag) der Metall-Schicht (4) zwischen den Oxid-Filmen (7, 9) eingebettet ist.

1/1

Fig. 1

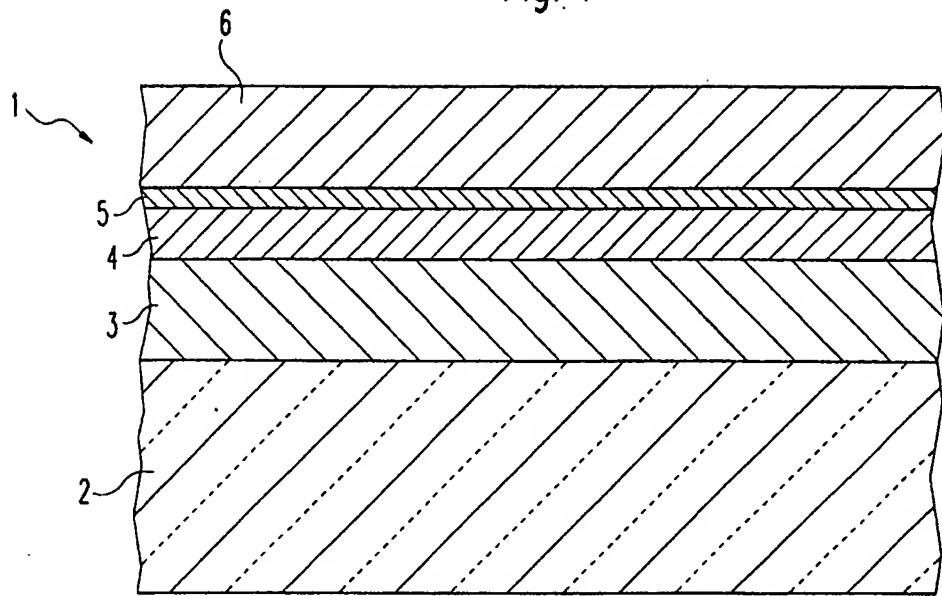
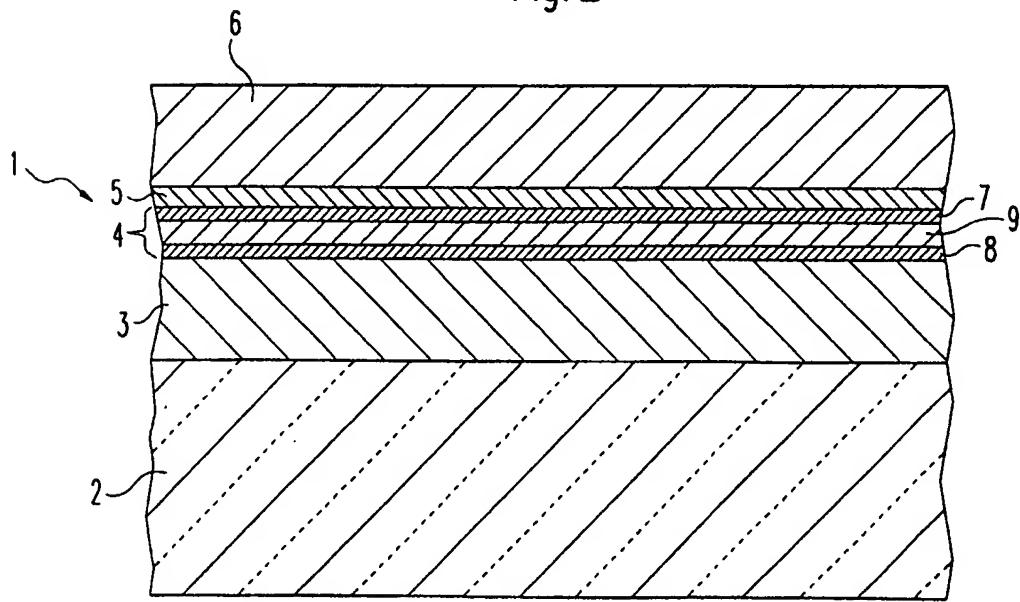


Fig. 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No  
PCT/EP 98/08205

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C03C17/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 39 06 374 A (LEYBOLD AG) 6 September 1990 see page 4, line 36 - line 54 ---	1-3,8, 10,11
X	GB 1 307 642 A (ASAHI GLASS CO LTD) 21 February 1973 see claims ---	1-3,7,8, 10,11
X	DE 35 03 851 A (INTERPANE ENTW & BERATUNGSGES) 7 August 1986 see claims 1,2 ---	1-3,8, 10,11
X	US 4 413 877 A (MIKOSHIBA HITOSHI ET AL) 8 November 1983 see column 3, line 51 - column 4, line 37 ---	1-5,7-11 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

20 April 1999

Date of mailing of the International search report

27/04/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Int'l. Application No.

PCT/EP 98/08205

**C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 599 071 A (LEYBOLD AG) 1 June 1994 see column 1, line 52 - column 2, line 57 -----	1-3, 8, 10, 11
A	GB 1 419 036 A (HERAEUS GMBH W C) 24 December 1975 see page 1, line 84 - page 2, line 14 -----	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Inte	onal Application No
PCT/EP	98/08205

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 3906374	A	06-09-1990	NONE		
GB 1307642	A	21-02-1973	FR	2043002 A	12-02-1971
DE 3503851	A	07-08-1986	NONE		
US 4413877	A	08-11-1983	JP	1370814 C	25-03-1987
			JP	56126152 A	02-10-1981
			JP	61034384 B	07-08-1986
			JP	1016671 B	27-03-1989
			JP	1547049 C	28-02-1990
			JP	56169056 A	25-12-1981
			JP	1404094 C	09-10-1987
			JP	57001754 A	06-01-1982
			JP	62006495 B	12-02-1987
			JP	1404095 C	09-10-1987
			JP	57001755 A	06-01-1982
			JP	62006497 B	12-02-1987
			CA	1198301 A	24-12-1985
			EP	0035906 A	16-09-1981
EP 0599071	A	01-06-1994	DE	4239355 A	26-05-1994
			JP	6199544 A	19-07-1994
GB 1419036	A	24-12-1975	DE	2309288 A	19-09-1974
			BE	808950 A	16-04-1974
			FR	2219126 A	20-09-1974
			NL	7402134 A	27-08-1974

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 98/08205

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C03C17/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 39 06 374 A (LEYBOLD AG) 6. September 1990 siehe Seite 4, Zeile 36 - Zeile 54 ---	1-3, 8, 10, 11
X	GB 1 307 642 A (ASAHI GLASS CO LTD) 21. Februar 1973 siehe Ansprüche ---	1-3, 7, 8, 10, 11
X	DE 35 03 851 A (INTERPANE ENTW & BERATUNGSGES) 7. August 1986 siehe Ansprüche 1, 2 ---	1-3, 8, 10, 11
X	US 4 413 877 A (MIKOSHIBA HITOSHI ET AL) 8. November 1983 siehe Spalte 3, Zeile 51 - Spalte 4, Zeile 37 ---	1-5, 7-11
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipes oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

20. April 1999

27/04/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlanta 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bommel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.	ionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/08205	

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 599 071 A (LEYBOLD AG) 1. Juni 1994 siehe Spalte 1, Zeile 52 - Spalte 2, Zeile 57 ---	1-3,8, 10,11
A	GB 1 419 036 A (HERAEUS GMBH W C) 24. Dezember 1975 siehe Seite 1, Zeile 84 - Seite 2, Zeile 14 -----	1-11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/08205

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3906374	A	06-09-1990	KEINE		
GB 1307642	A	21-02-1973	FR	2043002 A	12-02-1971
DE 3503851	A	07-08-1986	KEINE		
US 4413877	A	08-11-1983	JP	1370814 C	25-03-1987
			JP	56126152 A	02-10-1981
			JP	61034384 B	07-08-1986
			JP	1016671 B	27-03-1989
			JP	1547049 C	28-02-1990
			JP	56169056 A	25-12-1981
			JP	1404094 C	09-10-1987
			JP	57001754 A	06-01-1982
			JP	62006495 B	12-02-1987
			JP	1404095 C	09-10-1987
			JP	57001755 A	06-01-1982
			JP	62006497 B	12-02-1987
			CA	1198301 A	24-12-1985
			EP	0035906 A	16-09-1981
EP 0599071	A	01-06-1994	DE	4239355 A	26-05-1994
			JP	6199544 A	19-07-1994
GB 1419036	A	24-12-1975	DE	2309288 A	19-09-1974
			BE	808950 A	16-04-1974
			FR	2219126 A	20-09-1974
			NL	7402134 A	27-08-1974